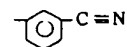
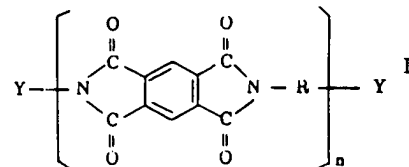


(54) COATING RESIN

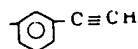
(11) 56-90834 (A) (43) 23.7.1981 (19) JP  
(21) Appl. No. 54-168124 (22) 24.12.1979  
(71) FUJITSU K.K. (72) MINORU NAKASHIMA(1)  
(51) Int. Cl<sup>3</sup>. C08G73/00, C09D3/49, H01B3/30

**PURPOSE:** To provide the titled insulating resin which has excellent film-forming properties, flattening ability and coating properties and produces cured articles having excellent heat resistance, consisting of an addition polymn. type polyimide which has a specified MW range and is soluble in ketone solvents.

**CONSTITUTION:** There is provided a coating resin consisting of an addition polymn. type polyimide of formula I (wherein R is a bivalent arom. group contg. no active hydrogen; Y is a radical of formula II or III; n is a positive integer) which has a MW of 1,000~10,000 and is soluble in ketone solvents (e.g. acetophenone, isophorone and the like). Since low-molecular compd. such as water are not produced by curing reaction a defect such as blistering in coating film is difficultly caused and shrinkage on curing is reduced. Thus, the resin excels in flattening uneven surfaces. When the MW of the resin is in the above MW range, the resin exhibits excellent film-forming properties so that fine wrinkles are not formed and the insufficient flattening of the surfaces is not conducted.



II



III

(54) PRODUCTION OF POLYSULFIDE

(11) 56-90835 (A) (43) 23.7.1981 (19) JP  
(21) Appl. No. 54-168775 (22) 24.12.1979  
(71) KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO K.K. (72) KAZUYA YONEZAWA  
(51) Int. Cl<sup>3</sup>. C08G75/14

**PURPOSE:** To synthesize simply and at low cost a polyalkylene sulfide in a one-stage process, by reacting an aq. soln. of an alkali metal sulfide with an alkylene halide by using a phase transfer catalyst.

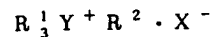
**CONSTITUTION:** An aq. soln. of an alkali metal sulfide (e.g. sodium sulfide or potassium sulfide) is reacted with an alkylene halide having the formula X-R'-Y (wherein R' is 1~20C bivalent alkylene group, X, Y are halogen) (e.g. dichloromethane or bromochloromethane) by using a phase transfer catalyst (e.g. trioctylmethylammonium chloride) to produce a polysulfide having a repeating unit of the formula -(R-S)- (wherein R is a bivalent org. group) (e.g. polymethylene sulfide). The inexpensive alkali metal sulfides can be used. The polyalkylene sulfide can be produced even if a large amount of water is present. When the process is directed to produce polymethylene sulfide, the polymer can be obtd. in a one-stage process without isolating the intermediate, a cyclic oligomer.

(54) PRODUCTION OF COMPOSITION FOR VULCANIZATION OF FLUORINE-CONTAINING RUBBER

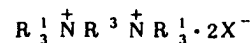
(11) 56-90836 (A) (43) 23.7.1981 (19) JP  
(21) Appl. No. 54-168822 (22) 24.12.1979  
(71) DAIKIN KOGYO K.K. (72) YUTAKA UEDA  
(51) Int. Cl<sup>3</sup>. C08J3/20//C08J3/24

**PURPOSE:** To obtain the titled compsn. which exhibits excellent workability during kneading, by a method wherein a solution of a vulcanizing component such as a polyhydroxy compd. in a water-soluble org. solvent is added to an aq. dispersion of a fluorine-contg. rubber, a coagulating agent is added to the mixt., and the resulting coagulated compsn. contg. the vulcanizing component and the rubber is isolated.

**CONSTITUTION:** In a process for isolating a fluorine-contg. rubber by coagulating the rubber from an aq. dispersion thereof and then isolating the rubber, a solution in a water-soluble org. solvent of a vulcanizing component such as a polyhydroxy compd. (e.g. resorcinol or 1,3,5-trihydroxybenzene) or a mixt. of the polyhydroxy compd. and a quaternary compd. contg. nitrogen or phosphorus [e.g. the compd. of formula I or II (wherein R' is 1~20C alkyl, R<sup>2</sup> is 1~20C alkyl, etc.; R<sup>3</sup> is 1~21C alkylene, etc.; X is an anion such as a halide, etc.; Y is nitrogen or phosphorus)], is added to the aq. dispersion of the fluorine-contg. rubber. A coagulating agent is added to the resulting mixt. to coagulate a compsn. contg. the vulcanizing component and the fluorine-contg. rubber. Then the compsn. is isolated. In this way, there can be obtd. the titled compsn. in which the vulcanizing component is uniformly dispersed in the fluorine-contg. rubber.



I



II

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-90836

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 3/20  
// C 08 J 3/24

識別記号

庁内整理番号  
7180-4F  
7180-4F

⑯ 公開 昭和56年(1981)7月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ フッ素ゴム加硫用組成物の製法

⑰ 特 願 昭54-168822  
⑱ 出 願 昭54(1979)12月24日  
⑲ 発 明 者 植田豊

豊中市上野西3丁目20-25  
⑳ 出 願 人 ダイキン工業株式会社  
大阪市北区梅田1丁目12番39号  
新阪急ビル  
㉑ 代 理 人 弁理士 青山葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

フッ素ゴム加硫用組成物の製法

2. 特許請求の範囲

1. フッ素ゴムをその水性分散液から凝析し、単離するに際し、まず凝析に当り、フッ素ゴムの水性分散液中に加硫成分であるポリヒドロキシ化合物、またはポリヒドロキシ化合物/窒素もしくは燐を含む第四級化合物混合物の水溶性有機溶媒溶液を添加し、次いで凝析したフッ素ゴムおよび前記加硫成分から成る組成物を単離することを特徴とするフッ素ゴム加硫用組成物の製法。

2. 加硫成分の添加量が、フッ素ゴム100重量部に対して200重量部またはそれ以下、好ましくは100重量部またはそれ以下である特許請求の範囲第1項記載の製法。

3. 水溶性有機溶媒が、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランおよびジオキサンから選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、フッ素ゴム加硫用組成物の製法に関し、更詳しくはフッ素ゴム中に加硫成分が均一に分散され、混練り時の作業性が顕著に改善されるフッ素ゴム加硫用組成物の製法に関する。

フッ素ゴム、たとえばビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他のフルオロオレフィンとの弾性共重合体は、耐熱性、耐油性、耐溶剤性、耐薬品性などに卓越した性質を示すことから、各種の産業分野において工業材料として広く利用されている。

従来、このフッ素ゴムは、一般に乳化重合により得られたフッ素ゴム重合体の水性分散液から重合体粒子を凝析、単離することにより取得されている。

本発明者は、フッ素ゴムの凝析について検討するうち、凝析剤を用いて通常の凝析を行うに当り、加硫成分としてのポリヒドロキシ化合物やポリヒドロキシ化合物/窒素または燐を含む第四級化合物混合物の水溶性有機溶媒溶液をフッ素ゴム水性

分散液に添加し、次いで凝析したフッ素ゴムおよび前記加硫成分から成る組成物を単離すると、前記加硫成分がほとんど完全に（水中に損失されることなく）しかも均一にフッ素ゴム重合体に混合された加硫用組成物が得られる事実を見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、フッ素ゴムをその水性分散液から凝析し、単離するに際し、まず凝析に当り、フッ素ゴムの水性分散液中に加硫成分であるポリヒドロキシ化合物、またはポリヒドロキシ化合物／鹽素もしくは燐を含む第四級化合物混合物の水溶性有機溶媒溶液を添加し、次いで凝析したフッ素ゴムおよび前記加硫成分から成る組成物を単離することを特徴とするフッ素ゴム加硫用組成物の製法に存する。

しかして、本発明の製法で得られる組成物は、前述の様に加硫成分が均一にフッ素ゴム重合体中に分散されており、またフッ素ゴム重合体の粒子径も小さく、従つて本発明の製法で得られる組成物によれば、加工時における作業性、特にロール

混練時のロール分散性が良好で、生産性が向上するものである。もちろん、本発明の組成物を用いて加硫して得られた加硫ゴムは、物性上においてなんら損われるものではない。

本発明におけるフッ素ゴムは、ビニリデンフルオリドと少くとも1種の他の含フッ素単量体との弾性状共重合体である。好適な含フッ素単量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）などが挙げられる。

また、これら共重合体の各成分に加えて、さらにエチレン性不飽和単量体（たとえばエチレン、プロピレン）などを共重合させたものも用いられる。

原料として用いる前記フッ素ゴムの水性分散液は、通常前述の単量体を水性媒体中で重合開始剤

の存在下に乳化重合を行うことにより得られ、一般に約5～50重量%の濃度のものが好ましい。フッ素ゴムは、主として粒子径0.01～0.5 $\mu$ の一次粒子として分散されている。

フッ素ゴムの水性分散液に添加される前記加硫成分の添加量は、通常フッ素ゴム100部（以下重量部を表わす）に対して200部またはそれ以下、特に100部またはそれ以下が好ましい結果を与える。

添加する凝析剤としては、通常の無機または有機の化合物が用いられ、前者の例としては塩化マグネシウム、塩化アンモニウム、カリミヨウバンなどが、後者の例としてはポリアルキルアミンまたはその塩類などが好ましい。

加硫成分としてのポリヒドロキシ化合物は、加硫の際の架橋剤として使用するもので、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノール-A）、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）パーフルオロプロパン（ビスフェノール-AF）、レゾルシン、1,3,5-トリヒドロキシベ

ンゼン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシスチルベン、2,6-ジヒドロキシアンスラセン、ハイドロキノン、カテコール、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン（ビスフェノール-B）、4,4'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）吉草酸、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）テトラフルオロジクロロプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ（4-ヒドロキシフェニル）メタン、3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノール-A、3,3',5,5'-テトラブロモビスフェノール-A、 $\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{CF}_2(\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ などが例示される。

また、鹽素または燐を含む第四級化合物は、加硫の際の架橋促進剤として使用するもので、以下

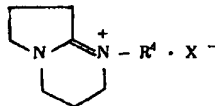
に示す化合物が例示される。

(a)式： $R^1 Y^+ R^2 \cdot X^-$ または $R^1 \overset{+}{N} R^3 \overset{+}{N} R^4 \cdot 2X^-$

〔式中、 $R^1$ は炭素数1～20のアルキル基を表わし、うち1つの基はシクロアルキル基であつてよい。 $R^2$ は炭素数1～20のアルキル基または炭素数7～20のアラルキル基、 $R^3$ は炭素数1～21のアルキレン基または炭素数8～12のフェニレンジアルキレン基、 $X$ はハライド、ヒドロキシレート、アルコキシレート、カルボキシレート、フェノキサイド、スルホネート、サルフェート、サルファイト、カーボネートなどのアニオン、 $Y$ は窒素または磷原子を表わす。〕

で示される化合物：

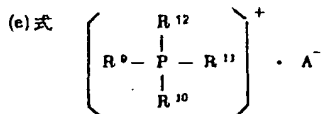
(b)式：



〔式中、 $R^4$ は炭素数1～24のアルキル基または炭素数7～20のアラルキル基を表わす。 $X$ は前記と同意義。〕

または少くとも窒素および／またはイオウを含むヘテロ環基、 $R^7$ および $R^8$ は水素原子または炭素数1～4の低級アルキル基を表わす。 $R^9$ および $X$ は前記と同意義。〕

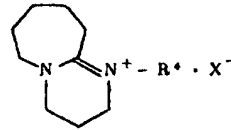
で示される化合物：



〔式中、 $R^9$ は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基またはそれらの塩素、フッ素、臭素、シアノ基、 $-OR$ もしくは $-COOR$ 置換同族体（ただし、 $R$ は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルケニル基である）、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ はアリール基または置換基を有するアリール基、 $A$ はハライド、サルフェート、サルファイト、カーボネート、ペンタクロロチオフェノレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロシリケート、ヘキサフルオロホスフェート、ジメチルホスフェート、置換カルボキシレート（置換

で示される化合物：

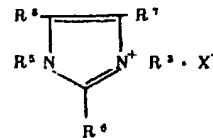
(c)式：



〔式中 $R^{11}$ および $X$ は前記と同意義。〕

で示される化合物：

(d)式：



〔式中、 $R^9$ は炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、または炭素数7～20のアラルキル基、 $R^8$ は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～15のアラルキル基、炭素数1～12のエーテル基、ヒドロキシル基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基

基は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基もしくはアルケニル基でありうる）またはジカルボキシレートなどのアニオンを表わす。〕

で示される化合物。

これら第四級化合物の主な代表例は、特開昭48-55230号、特公昭52-8862号、特公昭52-8863号および特公昭51-11655号の各公報明細書に詳述されている。

これら加硫成分を溶解する水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノールなどの低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどの低級ケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの低級環状エーテル類が好ましいものとして例示される。

加硫成分を溶解した水溶性有機溶媒溶液の添加時期は、通常硬化剤を用いて硬化する場合、硬化剤の添加前後が選ばれるが、一般に硬化操作前が望ましい。

硬化された組成物は、通常の操作、たとえば通

心分離機などで水分を分離し、水洗を行つて単離され、乾燥される。

この様にして水性分散液から凝析、単離されたフッ素ゴム加硫用組成物は、適宜フッ素ゴムや、必要に応じその他の加硫成分、通常の添加剤を配合して加硫可能なフッ素ゴム組成物とした後、常套の操作により加硫に供される。

この際、本発明の製法により得られる組成物を用いれば、前述のごとく、加硫成分がフッ素ゴム中に均一に分散されており、フッ素ゴム粒子径も小さいので、ロール混練時の作業性が良好であり、商業的に極めて有利である。さらに、本発明の製法で得られた組成物を加硫して得た加硫ゴムは、物性においても何ら損われていない。

次に実施例を示して本発明をより具体的に説明する。

#### 実施例 1

ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（フッ素ゴム）の 25 重量％水性分散液 1000 ml に、加硫成分としてビスフェノ

#### 実施例 2

ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体フッ素ゴムの 17 重量％水性分散液 294 ml に、加硫成分としてビスフェノール AF 50 g をメタノールに溶解して 42 重量％溶液としたものを攪拌しながら加え、次いで実施例 1 と同様に凝析剤であるカリミヨウバン（5 重量％水溶液約 50 ml）を添加してフッ素ゴムを凝析した。単離した組成物を実施例 1 と同様に水洗し、90℃で 16 時間乾燥した。

得られた組成物のフッ素ゴムは、均一な小粒子種のもので、第 1 表に示す加硫可能な配合組成の調製において、ロール混練りの取扱いが容易であった。

また、実施例 1 と同様、添加した加硫成分は失われることなく、ほぼ全量がフッ素ゴム中に均一に分散されて回収された。

この組成物 4 部に DBU-B 0.35 部を加え、さらに第 1 表の配合成分を所定の割合になるように順次加えながら実施例 1 と同様にして加硫可能

特開昭 56-90836(4)

ール AF 5 g および 8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセニウムクロリド（以下、DBU-B と略称する。）0.875 g をメタノールに溶解して 28 重量％溶液としたものを攪拌しながら加え、次いで凝析剤であるカリミヨウバン（1 重量％水溶液 50 ml）を添加して凝析を行つた。水をろ過して単離した組成物を十分に 3 回洗浄した後、90℃で 18 時間乾燥を行い、乾燥したフッ素ゴム組成物約 249 g を得た。

なお、フッ素ゴム組成物を単離した後の母液およびフッ素ゴム組成物の洗浄に用いた水からは前記添加した加硫成分は検出されなかつた。

このフッ素ゴム組成物に、第 1 表に示す配合組成となるように他の添加剤を順次適量加えながら、ゴムロールにて混練りを行い、加硫可能なフッ素ゴム組成物を調製した。この際、ロール混練での作業性は良好であつた。

また、この配合組成のフッ素ゴムを加硫して得られた加硫ゴムの物性を測定し、その結果を同じく第 1 表に示す。

なフッ素ゴム組成物を調製した。

この配合組成のフッ素ゴムを加硫した加硫ゴムの物性を測定し、その結果を第 1 表に示す。

なお、加硫ゴム物性の測定は、実施例 1 および JIS K 6301 に記載の方法に準じて行つた。

（以下余白）

第 1 表

	実施例 1	実施例 2
配		
フッ素ゴム	100 <sup>2)</sup>	100
MTカーボンブラック	20	20
合		
酸化マグネシウム	3	3
水酸化カルシウム	6	6
加硫成分の分散性および ロール加工性	良好	"
加		
プレス加硫	170℃×10分	"
硫		
オープン加硫	230℃×24時間	"
100%引張応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	44	50
常		
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	162	157
物		
伸 び (%)	260	230
性		
かたさ	75	74
<sup>1)</sup> 100%引張応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	31	34
老		
化後の引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	120	121
物		
伸 び (%)	270	260
性		
かたさ	77	77

注 1) 275℃×70時間

2) 実施例1で調製されたフッ素ゴム組成物の重量